(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平6-49319

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup> C 0 8 L	57/04	識別記号 LMK	庁内整理番号 7242-4 J	FΙ	技術表示箇所
COOL	33/04	LJG	7921 – 4 J		
C09K		102	8318-4H		
CUBIL	3/10	102	8318 – 4H		
D06M	15/277	103	5310-411		
DOOM	10/2//			審査請求 有	請求項の数9(全 8 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号		<b>特顧平4-180249</b>		(71)出願人	000113148
		•			ヘキスト合成株式会社
(22)出願日		平成4年(1992)5月29日			東京都港区赤坂4丁目10番33号
				(72)発明者	深沢 裕二
	;				静岡県小笠郡大東町千浜3330番地 ヘキスト合成株式会社静岡研究所内
				(74)代理人	弁理士 渡辺 秀夫
•					

(54) 【発明の名称】 含フッ素系水性撥水撥油組成物

# (57)【要約】

【目的】 被処理物に対する定着性が良好で撥水性と撥油性に優れている含フッ素系水性組成物を提供する。

【構成】 パーフルオロアルキルアクリレート単量体とカルボキシル基を有する単量体と水酸基を有する単量体とモノエチレン性単量体とを特定の割合で共重合した重合体水性エマルジョンと、ポリアリルアミン塩等のカチオン性水溶性高分子とからなる。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) 炭素数6~12のアルキル 基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量 2~40mo1%

(b) 上記(a) と共重合可能なカルポキシル基を有す  $\delta \alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体、 0.1~15m 01%

(c)上記(a)、(b)と共重合可能なヒドロキシル 基を有するα、β-エチレン性不飽和単量体、 5mo 1%

(d) 上記(a)、(b)、(c)と共重合可能な上記 以外のα、β-エチレン性不飽和単量体、 97.9~ 45mo1%

からなる単量体組成物を界面活性剤を用いて水中に乳化 分散させ、分散粒子の粒径を0.3μm以下の微粒とな してからラジカル重合して得られた含フッ素アクリル系 共重合体水性エマルジョンと、

(B) カチオン性水溶性高分子化合物と、からなる含フ ッ素系水性撥水撥油組成物

請求項1に記載された含フッ素系水性撥 20 【請求項2】 水撥油組成物が、(A)成分と(B)成分の混合物であ る含フッ素系水性撥水撥油組成物

【請求項3】 請求項1に記載された含フッ素系水性撥 水撥油組成物が、(A)成分からなる組成物と、(B) 成分からなる二液型含フッ素系水性撥水撥油組成物

(B)のカチオン性水溶性高分子化合物 がポリアリルアミン塩である請求項1ないし3のいずれ か1項に記載された、含フッ素系水性撥水撥油組成物

【請求項5】 (A) の含フッ素アクリル系共重合体水 性エマルジョン (固形分換算) 100重量部に対して (B) のカチオン性水溶性高分子化合物水溶液 (固形分 換算) 0. 5~10 重量部である請求項1ないし4のい ずれか1項に記載された、含フッ素系水性撥水撥油組成

【請求項6】 単量体組成物を界面活性剤を用いて水中 に乳化分散させた後、超音波照射又は高圧ホモジナイザ 一処理により分散粒子の粒径を0.3μm以下とする請 求項1ないし5のいずれか1項に記載された、含フッ素 系水性撥水撥油組成物

【請求項7】 (a) の単素数 6~12のアルキル基を 有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体がβ - (パーフルオロオクチル) エチル (メタ) アクレート である請求項1ないし6のいずれか1項に記載された、 含フッ素系水性撥水撥油組成物

【請求項8】 (b) のカルポキシル基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ - エチレン性不飽和単量体が (メタ) アクリル酸である 請求項1ないし7のいずれか1項に記載された、含フッ 素系水性撥水撥油組成物

【請求項9】 (A) の含フッ素アクリル系共重合体水

 $0.05 \mu m \sim 0.3 \mu m$ である請求項1ないし8のい ずれか1項に記載された、含フッ素系水性撥水撥油組成 物

2

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、繊維への定着性に優 れ、しかも安定な含フッ素系水性撥水撥油組成物に関す る。特に安定で微粒子状の含フッ素アクリル系(メタク リル系およびアクリル系を併せてアクリル系と略記す る) 共重合体水性エマルジョンとカチオン性水溶性高分 子化合物からなる含フッ素系水性撥水撥油組成物に関す る。

[0002]

【従来の技術】フッ素を含有する樹脂は、撥水撥油性を 示すこと、耐熱耐薬品性に優れている等の理由から、繊 維加工剤、接着剤、紙加工剤等に利用されてきた。特に 含フッ素共重合体が水分散されたエマルジョンは取扱い が容易であり、毒性のある溶剤を含まないことより繊維 への撥水撥油剤として注目されている。

【0003】本発明者も先に特願平3-264266号 「含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンの製造 方法及びその組成物」の発明を特許出願した。前述の 「含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン」は、 塗料や紙コーテイング剤などの様に塗布し乾燥して皮膜 を形成すると良好な撥水撥油性を示したが、繊維製品を 上記の共重合体水性エマルジョンを含有する処理液で処 理しても充分な撥水撥油性が得られなかった。皮膜を形 成すれば良好な撥水撥油性を示す前述の「含フッ素アク リル系共重合体水性エマルジョン」が、繊維製品には充 分な撥水撥油性を示さない原因の一つとして繊維への定 着性が充分ではなかったことがあげられる。

【0004】この他「含フッ素系水性撥水撥油組成物」 としては、特開平3-243685号に改良された撥水 撥油剤として「含フッ素共重合体が水分散されてなるエ マルジョンのゼータ電位が+50mV以上である含フッ 素系水性撥水撥油剤組成物。」の発明が記載されてい る。ゼータ電位を+50mV以上とする手段としては 「エマルジョン中に、水に対する溶解性の低いカチオン 性界面活性剤を含有する」手段と「含フッ素共重合体を 構成する、共重合可能な重合性化合物が、カチオン性側 鎖を有するものとする」手段とが記載されている。しか しながら、カチオン性界面活性剤は毒性が強いという問 題があり、またカチオン性側鎖を導入すると経時安定性 が悪化する欠点がある。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明者は先に出願し た、特願平3-264266号発明によって得られた特 殊な微粒子状の含フッ素アクリル系共重合体水性エマル ジョンを繊維の撥水撥油剤として使用するために、定着 性エマルジョンの含フッ素アクリル系共重合体の粒径が 50 性を向上させることを検討した。なおカチオン性界面活

性剤は、本発明で用いる含フッ素アクリル系共重合体水 性エマルジョンに用いても効果はなかった。

### [0006]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、繊維への 定着性に優れ、しかも安定な含フッ素系水性撥水撥油組 成物について鋭意研究を重ねた結果、カチオン性水溶性 高分子化合物を併用すると組成物が、安定であり、しか も繊維への定着性が著しく向上し繊維に優れた撥水撥油 性を付与することを見出した。

### 【0007】本発明は、

- 「(1) (A) (a) 炭素数6~12のアルキル基を 有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体、 2~40mo1%
- (b) 上記(a) と共重合可能なカルポキシル基を有す a  $\alpha$   $\beta$  - エチレン性不飽和単量体、  $0.1 \sim 15 m$ o 1%
- (c)上記(a)、(b)と共重合可能なヒドロキシル 基を有するα、β-エチレン性不飽和単量体、 5mc 1%
- (d) 上記(a)、(b)、(c) と共重合可能な上記 20 以外のα、β-エチレン性不飽和単量体、 97.9~ 45mol%

からなる単量体組成物を界面活性剤を用いて水中に乳化 分散させ、分散粒子の粒径を0.3 µm以下の微粒とな してからラジカル重合して得られた含フッ素アクリル系 共重合体水性エマルジョンと、

- (B) カチオン性水溶性高分子化合物と、からなる含フ ッ素系水性撥水撥油組成物
- (2) 1項に記載された含フッ素系水性撥水撥油組成 系水性撥水撥油組成物
- (3) 1項に記載された含フッ素系水性撥水撥油組成 物が、(A)成分からなる組成物と、(B)成分からな る二液型含フッ素系水性撥水撥油組成物
- (B) のカチオン性水溶性高分子化合物がポリ アリルアミン塩である1項ないし3項のいずれか1項に 記載された、含フッ素系水性撥水撥油組成物
- (A) の含フッ素アクリル系共重合体水性エマ ルジョン(固形分換算) 100重量部に対して(B)の カチオン性水溶性高分子化合物水溶液(固形分換算) 0. 5~10 重量部である1 項ないし4 項のいずれか1 項に記載された、含フッ素系水性撥水撥油組成物
- 単量体組成物を界面活性剤を用いて水中に乳化 分散させた後、超音波照射又は高圧ホモジナイザー処理 により分散粒子の粒径を0.3μm以下とする1項ない し5項のいずれか1項に記載された、含フッ素系水性撥 水撥油組成物
- (7) (a) の単素数6~12のアルキル基を有する パーフルオロアルキルアクリレート系単量体がβー(パ ーフルオロオクチル) エチル (メタ) アクレートである 50

1項ないし6項のいずれか1項に記載された、含フッ素 系水性撥水撥油組成物

- (b) のカルポキシル基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチ レン性不飽和単量体が (メタ) アクリル酸である1項な いし7項のいずれか1項に記載された、含フッ素系水性 撥水撥油組成物
- (9) (A)の含フッ素アクリル系共重合体水性エマ ルジョンの含フッ素アクリル系共重合体の粒径が0.0  $5 \mu m \sim 0$ .  $3 \mu m$ である1項ないし8項のいずれか1 10 項に記載された、含フッ素系水性撥水撥油組成物」に関 する。
  - (A) 成分のフルオロアルキル基を含有する樹脂水性エ マルジョンの製造方法の一例として特願平3-2642 66号「含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン の製造方法及びその組成物」に記載の方法が使用出来 る。(B)成分のカチオン性水溶性高分子化合物として は、ポリアリルアミン系、ポリエチレンイミン系、ポリ ピニルアミン系、ポリアミノアルキル (メタ) アクリレ ート系、などである。特に、ポリアリルアミン塩が好ま しい。ポリアリルアミン塩は

【0009】の繰り返し単位構造をもつ重合体で、アリ 物が、(A)成分と(B)成分の混合物である含フッ森 30 ルアミン塩をラジカル重合することによって得られる。 [0010]

> 【作用】本発明の含フッ素系水性撥水撥油組成物は、前 述の(A)成分の含フッ素アクリル系共重合体水性エマ ルジョンと前述(B)成分のカチオン性水溶性高分子化 合物とからなるものである。

> 【0011】本発明に用いられる(A)炭素数6~12 のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレー ト系単量体としては、例えば

 $CH_2 = CHCO_2 C_2 H_4 C_6 F_1 3$ , CH2 = CHCO2 C2 H4 C8 F1 7  $CH_2 = C (CH_3) CO_2 C_2 H_4 C_6 F_{1 3}$  $CH_2 = C (CH_3) CO_2 C_2 H_4 C_8 F_1 7$  $CH_2 = CHCO_2 C_2 H_4 C_1 \circ F_2 \cdot$ CH2 = CHCO2 C2 H4 C1 2 F2 5  $CH_2 = C (CH_3) CO_2 C_2 H_4 C_{10} F_{21}$  $CH_2 = C (CH_3) CO_2 C_2 H_4 C_{12} F_{25}$ などが挙げられる。特に、CH2 = CHCO2 C2 H4 C<sub>8</sub> F<sub>1 7</sub> (β-(パーフルオロオクチル) エチルアク リレート) が好ましい。

【0012】炭素数6~12のアルキル基を有するパー

フルオロアルキルアクリレート系単量体の使用量は、2~40mo1%であり、好ましくは5~20mo1%である。2mo1%未満では、パーフルオロアルキル基の効果がなく、撥水性が得られない。また、40mo1%を越えると、フッ素系界面活性剤を多量に用いないと、粒子径の細かいプレエマルジョンを作成できなくなり、この様にして得たエマルジョンは耐水性が悪く、発泡し易いエマルジョンとなって好ましくない、などの欠点がある。

【0013】本発明に用いられる炭素数6~12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体と共重合可能なカルボキシル基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、フマール酸、フマール酸ハーフエステル、イタコン酸ハーフエステル等が挙げられる。カルボキシル基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体を使用することにより、乳化重合が安定に行われるばかりでなく、パーフルオロアルキル基の効果もより発揮され優れた撥水性が得られる。

【0014】(B) カルボキシル基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体の使用量は、 $0.1\sim15\,\mathrm{mol}$ %であり、好ましくは $2.5\sim10\,\mathrm{mol}$ %である。 $0.1\,\mathrm{mol}$ %未満では、得られたエマルジョンの安定性が不十分であり、塗料化したり、保存中にゲル化物が発生するので好ましくない。また、 $15\,\mathrm{mol}$ %を越えると、皮膜の耐水性が低下する、などの欠点がある。

【0015】(C) 本発明に用いられる前記(A) 炭素数6~12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート単量体と(B) カルボキシル基を有する 30  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体と共重合可能なヒドロキシル基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体としては、2~ヒドロキシエチルアクリレート、2~ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、6~ヒドロキシー3~クロロプロピルアクリレート、 $\beta$ -ヒドロキシエチルー $\beta$ ′ -アクリロイルオキシエチルフタレート、1、4~プチレングリコールモノアクリレート、ヒドロキシスチレン、2~ヒドロキシプチルメタクリレート、2~ヒドロキシー3~フェノキシプロピルアクリレ 40 ートなどが挙げられる。

【0016】特殊な単量体として例えばアセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレートの様な互換異性体は、そのエノール型でもケト型でも使用出来る。ヒドロキシル基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体は、特に使用しなくてもよいが、ヒドロキシル基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体を使用するとより撥水性が向上し、とくに硬化反応化合物を併用した組成物においてヒドロキシル基が反応基となり、硬化反応が充分に行われる。

【0017】ヒドロキシル基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン 性不飽和単量体の使用量は、 $0\sim25\,\mathrm{mol}\,\%$ であり、 好ましくは $5\sim15\,\mathrm{mol}\,\%$ である。 $25\,\mathrm{mol}\,\%$ を越 えると、硬化後の皮膜がもろくなり好ましくない。

【0018】本発明に用いられる前記(A)、(B)、(C) 単量体と共重合可能な前記以外のα、β-エチレン性不飽和単量体としては、酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、α-位で分岐したカルボン酸のビニルエステル、などのビニルエステル;アクリル酸プチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プチル、アクリル酸2エチルへキシル、n-ラウリルアクリレート、トリデシルアクリレート、n-ステアリルアクリレートなどのアクリル酸エステル;メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プチル、メタクリル酸2エチル、メタクリル酸プチル、メタクリル酸2エチル、カーラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、n-ステアリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、n-ステアリルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル;マレイン酸ジプチル、フマル酸ジプチルなどの不飽和酸エステル;スチレン、アクリロニ

20 【0019】また、これらの単量体の一部を官能性または架橋性単量体に置き換えて使用することもできる。官能性または架橋性単量体としては、アクリルアミド、Nーメチロールアクリルアミド、グリシジルメタクリレート、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリルオキシエタンなどが挙げられる。また、1,4-ジビニルパーフルオロn-ブタン、1,6-ジビニルパーフルオロn-ヘキサンなどのフッ案含有ジビニル化合物を架橋剤に用いることもできる。

トリル;などが挙げられる。

【0020】(A)、(B)、(C) 単量体と共重合可 能な前記以外のα、β-エチレン性不飽和単量体の使用 量は、単量体全量より(A)、(B)、(C)単量体の 使用量を除いた残りの量であり、97.9~45mol %の範囲である。本発明により含フッ素アクリル系共重 合体を溶剤を使用せず、水系で直接に水性エマルジョン の製造することが可能となった。カチオン性水溶性高分 子化合物の添加量は使用する種類によっても異なるが含 フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン(固形分換 算) 100重量部に対して、固形分換算で0.5~10 重量部であり、好ましくは1.5~5重量部ある。0. 5 重量部以下では、繊維への定着性が充分でなく、撥水 撥油性が充分に得られない。また、10重量部以上で は、撥水撥油組成物の安定性が低下し、しかも、多重の カチオン性高分子化合物によって撥水撥油性が低下する ため好ましくない。 (B) 成分のカチオン性高分子化合 物は予め含フッ素水性組成物に配合して一液型としても よく、使用時に混合する二液型としてもよい。更に両者 を混合せず繊維をそれぞれの液で別々に処理することも 出来る。

【0021】本発明の含フッ素系水性撥水撥油組成物 7 は、安定性に優れ、しかも繊維への定着性が良く、繊維

製品に優れた撥水撥油性を付与することが出来る。本発 明者は本発明の含フッ素系水性撥水撥油組成物が、繊維 への定着性に優れているのはカチオン性高分子化合物に よる定着効果であると考える。事実本発明者によりカチ オン性高分子化合物の代わりに、ポリビニルアルコー ル、ポリエチレンオキサイド、ポリピニルピロリドン、 メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどの 非イオン性水溶性高分子や、ポリアクリル酸ソーダ、カ ルポキシメチルセルロース、アルギン酸ソーダなどのア ニオン性水溶性高分子を使用しても繊維への定着性の向 上は得られないことが確認された。また、カチオン性化 合物であっても、モノアルキルトリメチルアンモニウム クロライドや、ジアルキルジメチルアンモニウムクロラ イドや、トリアルキルモノメチルアンモニウムクロライ ドや、モノアルキルジメチルアミンなどのカチオン系界 面活性剤は、前述の毒性の問題があるばかりでなく、使 用量を種々に調節しても撥水撥油性が得られなかった。

【0022】本発明者は本発明の作用について、本発明 に使用する含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョ ン中の共重合体は、カルボキシル基を含有し、また、乳 化剤、重合触媒、還元剤などの中にもアニオン成分があ り、一方低分子のカチオン系界面活性剤は分子量が小さ いので反応に富み、組成物中のアニオン成分と反応し、 定着効果を奏することが出来ないと考えられる。これに 対してカチオン性高分子化合物は、分子量が大きく、反 応性が小さいので組成物中のアニオンの影響が少ないと 考えられる。またカチオン性高分子化合物は、分子のイ オン電荷の中和による定着効果だけではなく、カチオン 性高分子化合物が繊維や含フッ素アクリル系共重合体樹 脂粒子にカチオン性高分子化合物の有する電荷の他、フ ァンデルワールスカによる吸着や水素結合を形成して結 合するのでこれ等の材料と均一旦つ良好に結合し、繊維 に対する含フッ素アクリル系エマルジョンの良好な定着 が行われると考えている。特に、ポリアリルアミン塩 は、含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンの混 和性が良好であり、定着効果も大きいため、含フッ素系 水性撥水撥油組成物の安定性が良好である。しかもポリ アリルアミン塩を使用した含フッ素系水性撥水撥油組成 物で処理した繊維は、他のカチオン性高分子化合物を使 用した含フッ素系水性撥水撥油組成物で処理した繊維よ り撥水撥油効果が大きい。

【0023】本発明の含フッ素系水性撥水撥油組成物は、繊維への定着性及び安定を損わない範囲において、ワックス、シリコン、ジルコニューム化合物、ステアリ

ン酸塩などの他の撥水剤、他の撥油剤、界面活性剤、防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、柔軟剤、染料定着剤、防シワ剤などの添加剤を併用することが出来る。また、本発明の含フッ素系水性撥水撥油組成物は、メラミン樹脂、ブロック化イソシアネート、エポキシ化合物などを加えることにより架橋することも出来る。本発明の含フッ素系水性撥水撥油組成物は、被処理物品の種類などに応じて、任意の方法で被処理物品に適用される。例えば、浸漬やスプレー塗布等のごとき方法が用いられる。本発明の含フッ素水性撥水撥油組成物は、噴霧乾燥などにより粉末化しておき、使用前に水に再乳化して使用することも出来る。本発明の含フッ素系水性撥水撥油組成物は樹脂分0.5~10重量%の処理液として使用される。

【0024】本発明の含フッ素系水性撥水撥油組成物で 処理される物品は、繊維製品であれば、特に限定されな い。例えば、綿、麻、羊毛、絹などの天然動植物性繊 維:ポリアミド系、ポリエステル系、ポリウレタン系、 ポリオレフィン系、ポリアクリル系、ポリ塩化ビニル 系、ポリビニルアルコール系等の合成繊維:レイヨン、 アセテートなどの半合成繊維:ガラス繊維、セラミック ス繊維などの無機繊維:またはこれ等の混合繊維及びこれ等の織編物などである。

[0025]

【実施例】次に、実施例をあげて本発明を具体的に説明 する。

### 製造例1

 $\beta$  -  $(\mathcal{N}$ - $\mathcal{N}$ -E800) 55. 2g (25mol%), nープチルメ タクリレート (n-BMA) 39. 4g (65mo1 %)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(2-HE MA) 5g (9mol%)、メタクリル酸 (MAA) 0. 36g (1mo1%) を三角フラスコに秤量し均一 な単量体混合液とした。この単量体混合液にポリオキシ エチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム2. 5g、リン酸二ナトリウム・12水塩0.5g、脱イオ ン水86gからなる界面活性剤水溶液を加え、マグネッ トスターラーで撹拌して、平均粒子径約1ミクロンメー タの単量体プレエマルジョンを得た。続いて、周波数4 0KHzの超音波発信機 (W-210R 本多電子株式 会社)を用いて、単量体プレエマルジョンをチッ索ガス でパプリングしながら60分間超音波照射を行なったと ころ、平均粒子径は約0.2ミクロンメーターに低下し た。別な容器に、触媒溶液と還元剤溶液を次の通り作成 した。

触媒溶液 パープチルH69(日本油脂株式会社) 1.5g ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル

1. 5 g

脱イオン水

18.5g

還元剤溶液 スーパーライトC (三菱ガス化学株式会社) 1.0g 脱イオン水 19.0g

撹拌機、湿流冷却器、滴下ロート、温度計、チッ素ガス 導入管を備えた反応器を55℃に昇温させた後、上記の 超音波照射を行なった単量体プレエマルジョンの20% を仕込み、触媒溶液の10%及び還元剤溶液の10%を 加えた。10分間後にさらに触媒溶液の10%と還元剤 溶液10%を追加してから単量体プレエマルジョンを約 3時間かけて、滴下ロートより連続的に滴下した。この 間、反応器内の温度は55~60℃に保持し、又触媒溶 液の60%と還元剤溶液の60%を15分ごとに分割し て加えた。滴下終了後、残りの触媒溶液と還元剤溶液を 加え1時間撹拌して反応を終了させた。得られた含フッ 素アクリル系共重合体水性エマルジョンの濃度は45重 量%、pHは2.5であったが、5%苛性ソーダ水溶液 でpH調整した後濃度調整も行ない、濃度20重量%、 pHは5.5に調整した。

[0026] 製造例2、3

\*製造例1において、単量体組成を表1の通りに代えた以外は、製造例1と同様にして含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンを得た。

10

#### 製造例4

製造例1と同様な手法で表1の単量体組成のプレエマルジョンをマグネットスターラーで撹拌して得た後、高圧ホモジナイザー(GAULIN INC.製MANTON GAOLIN LABORATORY HOMOGENIZER程式 15M-8TA)を用いて圧力8,000P.S.I.で1回処理した。この処理によって単量体プレエマルジョンの平均粒子径は約0.2μmとなり、その後は製造例1と同様の操作を行ない、含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンを得た。

[0027]

【表1】

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	
AE800(nol%)	25	2 5	25	25	
n-BMA	65	25	6 5	6 5	
2-ЕНМА	_	40	_	_	
2-HEMA	9	9	9	9	
MAA	1	1	_	1	
AA	-	_	1	_	
超音波照射	0	0	0		
高圧ホモナイザー				0	

【0028】AE800 : β- (パーフルオロオクチル) エチルアクリレート

n-BMA:n-プチルメタクリレート

2 - EHMA: 2 - エチルヘキシルメタクリレート <math>2 - HEMA: 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

MAA : メタクリル酸 AA : アクリル酸

【0029】実施例1

製造例1で得た20重量%濃度の含フッ素アクリル系共 重合体水性エマルジョン100重量部に対し、分子量80,~000のポリアリルアミンの塩酸塩の5重量%水溶液を10重量部混合して含フッ素アクリル系撥水撥油剤 水性組成物を得た後、脱イオン水で4倍に希釈し、繊維の撥水撥油加工を行なった。

# 【0030】実施例2

製造例2で得た20重量%濃度の含フッ素アクリル系共 重合体水性エマルジョン100重量部に対し、分子量1 0,000ポリアリルアミンの塩酸塩の5重量%水溶 液を10重量部混合して含フッ素アクリル系撥水撥油剤 水性組成物を得た後、脱イオン水で4倍に希釈し、繊維 の撥水撥油加工を行なった。

## 【0031】実施例3

分子量70,000、濃度30重量%のポリエチレンイ 50 リアクリルアミド15重量%水溶液を脱イオン水で3倍

ミン水溶液100重量部に、濃度35%の塩酸50重量部を加えてカチオン化した後、脱イオン水で濃度5重量30%に希釈した。続いて、製造例3で得た20重量%濃度の含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン100重量部に対し、上記のカチオン化ポリエチレンイミン水溶液8重量部を混合して含フッ素アクリル系撥水撥油組成物を得た後、脱イオン水で4倍に希釈し、繊維の撥水撥油加工を行なった。

### 【0032】実施例4

製造例4で得た20重量%濃度の含フッ素アクリル系共 重合体水性エマルジョン100重量部に対し、分子量8 0,000のポリアリルアミンの塩酸塩の5重量%水溶 液を10重量部混合して含フッ素アクリル系撥水撥油剤 水性組成物を得た後、脱イオン水で4倍に希釈し、繊維 の撥水撥油加工を行なった。

### 【0033】比較例1

製造例1で得た20重量%濃度の含フッ素アクリル系共 重合体水性エマルジョンを脱イオン水で4倍に希釈し、 繊維の撥水撥油加工を行なった。

### 【0034】比較例2

製造例1で得た20重量%の含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン100重量部に対し、アニオン性ポリアクリルアミド15重量%水溶液を貯イオン水で3倍

に希釈し、8 重量部混合して水性組成物を得た後、脱イオン水で4 倍に希釈し、繊維の撥水撥油加工を行なった。

## 【0035】比較例3

製造例1で得た20重量%の含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンを脱イオン水で希釈せずにそのまま 繊維の撥水撥油加工を行なった。

【0036】試験方法

### 1) 試料の作成

実施例及び比較例で得た撥水撥油剤に綿ブロード布とナ 10 イロンタフタ布を浸漬させた後、ウエットピクアップが綿で80%、ナイロンで40%になるようマングリで絞り、次いで80%で15%間乾燥を行ない、150%で3分間熱処理して試料を作成した。

## 2) 撥水試験

JIS L-1005のスプレー法により評価した。撥水性Noと状態との関係は表2の通りである。

[0037]

【表2】

税水性No状態100表面に付着湿潤がない90表面に僅かに付着湿潤を示す80表面に部分的湿潤を示す70表面に湿潤を示す50表面全体に湿潤を示す0表裏面が完全に湿潤を示す

【0038】3) 撥油試験

AATCC-118-1966の方法により、表3の溶剤の液滴の浸透状態によって評価した。試験結果は表4の通りであった。

12

[0039]

【表3】

競油性 No	試	験	溶	被
8	n ーヘプ:	タン		
7	nーオク:	タン		
6	nーデカ:	~		
5	nードデン	カン		
4	nーテト	ラデオ	ン	
3	nーヘキ	ナデメ	ン	
2	n - ^=	キサラ	マカン	35部
	アジョ・	ール		65部
	の混合溶液	夜		
1	ヌジョー	r		
0	1に及ば	<u>ጵ</u> ኑን {	s Ø	

【0040】4) 風合い試験

繊維の撥水撥油加工前と後について風合いを比較し観察 した。

○ : 風合いにほとんど変化がない。× : 風合いが著しく損なわれる。試験結果は表4の通りであった。

[0041]

【表4】

30

20

14

						<del></del>	<del></del>
	実 施 例			比較例			
	1	2	3	4	1	2	3
20%製造例1	100				100	100	100
20%製造例2		100					
20%製造例3	_		100				
20%製造例4				100			
5%ポリアリル							
アミン塩酸塩							
分子量80,000	10			10			
分子量10,000		10					
5%ポリエチレン							
イミン塩酸塩							
分子量70,000			8				
5%アニオン性							
ポリアクリルアミド						8	
処理液濃度 (%)	<b>約</b> 5	約 5	約 5	約 5	約 5	約 5	20
綿ブロード							
<b>挽水性No</b>	100	100	100	100	0	0	90
挽油性No	6	6	6	6	0	0	4
ナイロンタフタ							
挽水性No	100	100	100	100	90	90	100
<b>挽油性No</b>	7	7	7	7	5	5	7
風合い	0	0	0	0	0	0	×

[0042]

安定性が良好で繊維に対する定着性にも優れている。

【発明の効果】本発明は撥水撥油性に優れておりさらに

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

識別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

D 0 6 M 15/356